

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

07.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-065131

[ST.10/C]:

[JP2002-065131]

出 願 人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社  
関西電力株式会社

REC'D 05 MAY 2003

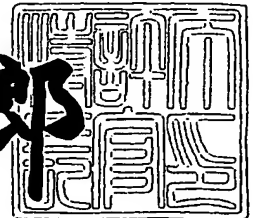
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026516

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 01P01973

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

    【氏名】 星野 孝二

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

    【氏名】 細井 敬

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

    【氏名】 山田 喬

【特許出願人】

    【識別番号】 000006264

    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000156938

    【氏名又は名称】 関西電力株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096862

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清水 千春

    【電話番号】 03-3543-0036

【選任した代理人】

    【識別番号】 100067046

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾股 行雄

【電話番号】 03-3543-0036

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057761

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層（3）の一方の面に燃料極層（4）を配し、他方の面に空気極層（2）を配して成る発電セル（1）を備えた固体酸化物型燃料電池において、

前記固体電解質層（3）は、セリア系酸化物材料で成る第 1 電解質層（3 a）と、ランタンガレート系酸化物材料で成る第 2 電解質層（3 b）の 2 層構造とされ、当該第 2 電解質層（3 b）が前記空気極層（2）側に形成されていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項 2】 前記第 1 電解質層（3 a）の厚みを前記第 2 電解質層（3 b）より薄く形成することを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質層の一方の面に燃料極層を配し、他方の面に空気極層を配して成る発電セルを備えた固体酸化物型燃料電池に関し、特に、発電セルの発電性能を向上する固体電解質層の構造に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層（酸化剤極層）と燃料極層との間に挟んだ積層構造を持つ固体電解質型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体電解質型燃料電池では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（ $H_2$ 、CO 等）が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

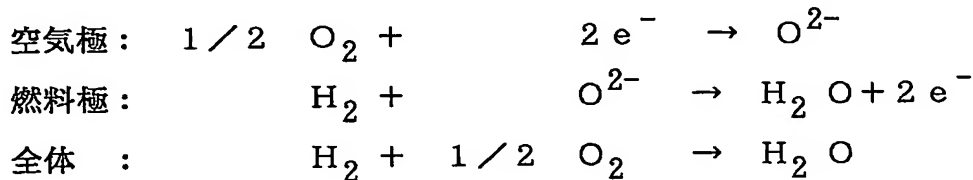
【0 0 0 3】

空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン（ $O^{2-}$

）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（ $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等）を生じ、燃料極に電子を放出する。

## 【0004】

燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



## 【0005】

図2は、従来の固体酸化物型燃料電池における発電セル1の内部構造を示し、図中、符号2は空気極（カソード）層、符号3は固体電解質層、符号4は燃料極（アノード）層であり、固体電解質層3を挟持するように両面に前記空気極層2と前記燃料極層4とが配設されている。

## 【0006】

ここで、空気極層2と燃料極層4はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、700℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならないために金属は不適當であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には $\text{LaMnO}_3$  もしくは $\text{LaCoO}_3$ 、または、これらのLaの一部をSr、Ca等に置換した固溶体が一般に使用されている。また、燃料極材料は、Ni、Coなどの金属、或いはNi-YSZ、Co-YSZなどのサーメットが一般的に使用されている。

## 【0007】

一方、固体電解質層3は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層3は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極層側の酸化性雰囲気から燃料極層側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で熱衝撃に強い材料から構成する必要がある、かかる要件を満たす材料として、高温で比較的高い酸化物イオン導電性を示すイットリア安定化ジルコニア（

YSZ) が一般的に使用されるが、近年、固体酸化物型燃料電池の動作温度の低温化傾向に伴い、高温・還元雰囲気にはやや弱い低温で優れた電気伝導性を示す安価なセリア系酸化物材料(サマリウム添加セリア)が使用されるようになってきている。また、特開2001-52722には、固体電解質層として高い酸化物イオン伝導性を示すランタンガレート酸化物材料を用いた固体酸化物型燃料電池も開示されている。

このように、上記固体電解質層の素材等については従来より多くの研究や改善が成されながら現在に至っている。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、固体電解質層としてイットリア安定化ジルコニアやサマリウム添加セリアを使用している発電セルでは、空気極側の内部抵抗が大きくなるという欠点があり、特にサマリウム添加セリアの場合は、既述のように低温で優れた電気特性を示すが、電子-酸化物混合伝導体であり酸化物イオン伝導性の割合が低いことが内部抵抗を高くする原因となっている。また、固体電解質層としてランタンガレート系酸化物材料を使用した発電セルでは、上記の場合とは逆に燃料極側の内部抵抗が大きくなる傾向にあり、加えて、ランタンガレート系酸化物材料は比較的高価であるといった欠点があった。何れにしても、内部抵抗が高いとIR損が多くなり、効率的な発電が望めない。

#### 【0009】

本発明は、上記した従来の問題点に鑑み、固体電解質層と各電極との界面の接触抵抗を低減して発電効率を向上する安価な固体電解質層を備えた固体酸化物型燃料電池を提供することを目的としている。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項1に記載の本発明は、固体電解質層(3)の一方の面に燃料極層(4)を配し、他方の面に空気極層(2)を配して成る発電セル(1)を備えた固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層(3)は、セリア系酸化物材料で成る第1電解質層(3a)と、ランタンガレート系酸化物材料で成る第

2 電解質層 (3 b) の 2 層構造とされ、当該第 2 電解質層 (3 b) が前記空気極層 (2) 側に形成されることを特徴としている。

【0011】

また、請求項 2 に記載の本発明は、請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池において、前記第 1 電解質層 (3 a) の厚みを前記第 2 電解質層 (3 b) より薄く形成することを特徴としている。

【0012】

本発明では、第 1 電解質層 (3 a) をセリア系酸化物材料とすることで燃料極 (4) との界面の接触抵抗を少なくし、且つ、第 2 電解質層 (3 b) を高い酸化物イオン伝導性を示すランタンガレート系酸化物材料とすることで空気極 (2) との界面の接触抵抗を少なくする。これにより、発電セルの内部抵抗が低減し、発電特性が向上する。

また、第 2 電解質層 (3 b) を薄く形成し、高価なランタンガレート系酸化物材料を少なくすることにより、発電セルのコスト低減が可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、図 1 に基づいて本発明の実施形態を説明する。

図 1 は固体酸化物型燃料電池における発電セル 1 (単セル) の内部構造を示す断面図である。

【0014】

図 1 に示すように、本実施形態の発電セル 1 は、空気に接する多孔質の空気極層 2 と、酸化物イオンの移動体媒体である固体電解質層 3 と、水素ガス等の燃料に接する燃料極層 4 とで構成されており、固体電解質層 3 を挟み込むように、その両面に空気極層 2 と燃料極層 4 がそれぞれ配設されている。

【0015】

前記空気極層 2 は、電子伝導性を有するペロブスカイト型酸化物材料、具体的には  $\text{LaMnO}_3$  もしくは  $\text{LaCoO}_3$ 、または、これらの  $\text{La}$  の一部を  $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$  等に置換した固溶体等で構成され、前記燃料極層 4 は、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  等の金属、或いは  $\text{Ni-YSZ}$ 、 $\text{Co-YSZ}$  等のサーメット等で構成されている。

また、前記固体電解質層 3 は、従来構造と相違し、第 1 電解質層 3 a と第 2 電解質層 3 b による 2 層電解質構造となっている。燃料極層 4 と接する第 1 電解質層 3 a は、低温で優れた電気伝導性を示す電子-酸化物イオン混合伝導体である安価なサマリウム添加セリア ( $\text{Ce-SmO}_2$ ) が使用され、また、空気極層 2 と接する第 2 電解質層 3 b は、高い酸化物イオン伝導性を有するランタンガレート系酸化物材料が使用されている。

## 【0016】

そして、本実施形態では、図示のように安価な第 1 電解質層 3 a の厚みを厚くし、比較的高価な第 2 電解質層 3 b を薄く形成している。因みに、第 1 電解質層 3 a の厚さ  $100 \sim 400 \mu\text{m}$  に対して、第 2 電解質層 3 b の厚さは  $30 \sim 100 \mu\text{m}$  程度とすると好適である。尚、第 2 電解質層 3 b の厚さを  $30 \mu\text{m}$  以下にすると電解質層としての役割を果たせなくなる可能性があり、 $100 \mu\text{m}$  以上にすると下記 I R 損の問題やコストの問題が発生する。

## 【0017】

いわゆる、燃料電池の放電反応は不可逆的に進み、外部に取り出す電流が大きくなればなるほど不可逆性が増し、電池電圧は低下する。実際の燃料電池で得られる最大電圧は、平衡起電力で不可逆性が増すほど電圧は低下する。

このような電圧低下は燃料極層および空気極層における電子の拡散移動抵抗、換言すれば、酸化物イオンのイオン化反応速度に起因するものであり、空気極層および燃料極層の各電極電位の平衡電位からのズレを過電圧（分極）と呼んでいる。また、各電極に電子が流れ、電解質にイオンが流れ外部に電流が流れる。この時、電池内を流れる電流と固体電解質層と各極層との接触抵抗や電極材および固体電解質層自体の電気抵抗等の積に相当する電圧損（I R 損）が生じ、この I R 損は外部に取り出す電流に比例して大きくなる。

燃料の燃焼によって得られる熱エネルギーから換算される電位と発電セルから取り出せる電位との差のエネルギーは、全て熱エネルギーとして燃料電池の発電セルから無駄に放出される。従って、前記した各電極の過電圧や発電セル内部の I R 損の大小が燃料電池の発電効率を大きく左右することになる。

## 【0018】



本発明では、第1電解質層3aをセリア系酸化物材料とすることで燃料極4との界面の接触抵抗を少なくし、且つ、第2電解質層3bを高い酸化物イオン伝導性を示すランタンガレート系酸化物材料とすることで空気極2との界面の接触抵抗を少なくした。これは、各電極層2、4とこれに接触する前記固体電解質層材料の相性が良く、各々の接触性が向上するためと考えられる。

係る電解質構造によって発電セル1の内部抵抗が低減し、その分IR損による起電力の低下が抑制されて高い起電力が得られるようになるため、発電特性の向上が望める。

#### 【0019】

また、第2電解質層3bの厚みを薄くして高価なランタンガレート系酸化物材料を少なくすることにより、発電セル1のコスト低減が可能となる。従って、第2電解質層3bの厚さは性能に影響しない範囲で薄く形成した方がコスト的なメリットが生じる。その分、安価な第1電解質層3aを厚くして、固体電解質層3の所定厚みを保持するように2層を構成する。

#### 【0020】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、請求項1に記載の本発明によれば、固体電解質層3をセリア系酸化物材料で成る第1電解質層と、ランタンガレート系酸化物材料で成る第2電解質層の2層構造とし、第2電解質層を空気極層側に形成したので、固体電解質層と各電極層との接触性が向上し、界面における各電極層の内部抵抗を低減できる。これにより、IR損を低減した高超電力の発電セルを実現できる。

#### 【0021】

また、請求項2に記載の本発明によれば、第1電解質層の厚みを第2電解質層より薄く形成したので、高価なランタンガレート系酸化物材料を少なくして発電セルのコスト低減が図れる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明が適用された発電セルの内部構造を示す断面図。

#### 【図2】

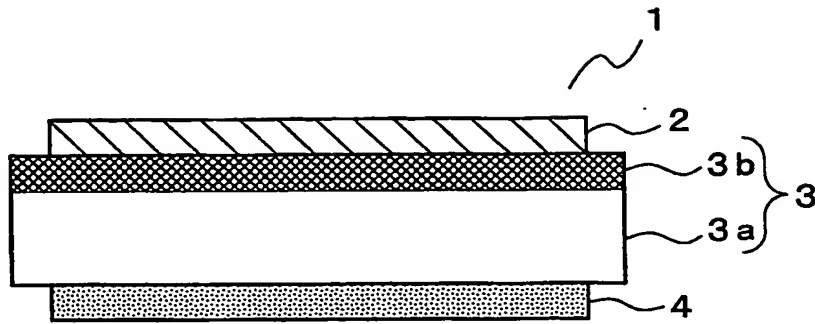
従来の発電セルの内部構造を示す断面図。

【符号の説明】

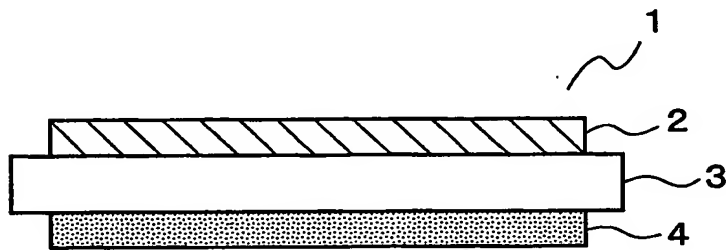
- 1 発電セル
- 2 空気極層
- 3 固体電解質層
  - 3 a 第 1 電解質層
  - 3 b 第 2 電解質層
- 4 燃料極層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】 固体酸化物型燃料電池の発電効率を向上する。

【課題】

【解決手段】 固体電解質層 3 の一方の面に燃料極層 4 を配し、他方の面に空気極層 2 を配して成る発電セル 1 を備えた固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層 3 は、セリア系酸化物材料で成る第 1 電解質層 3 a と、ランタンガレート系酸化物材料で成る第 2 電解質層 3 b の 2 層構造とする。前記第 2 電解質層 3 b を前記空気極層 2 側に形成する。これにより、固体電解質層 3 と各電極層 2、4 との接触性が向上し、界面における各電極層の内部抵抗を低減できるため、I R 損を低減した高起電力の発電セル 1 が実現できる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-065131
受付番号	50200334115
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月11日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006264]

- |          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1992年 4月10日       |
| [変更理由]   | 住所変更              |
| 住 所      | 東京都千代田区大手町1丁目5番1号 |
| 氏 名      | 三菱マテリアル株式会社       |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000156938]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
氏 名	関西電力株式会社